

Synthese von *p*-Chinonen mit Thallium(III)-trifluoracetat^[1]

Von *A. McKillop, B. P. Swann, M. J. Zelesko* und
E. C. Taylor [*]

4-tert.-Butylphenole lassen sich bekanntlich leicht durch Behandlung mit Nucleophilen in Gegenwart von Einelektronen-oxidantien [2] in 4,4-disubstituierte Cyclohexadienone überführen, die durch säurekatalysierte Isobutylenabspaltung [3] 4-substituierte Phenole liefern. Wir berichten hier über eine nützliche Erweiterung dieser Reaktion, welche die direkte Synthese von 2,6-disubstituierten *p*-Chinonen gestattet.

Wir fanden, daß Thallium(III)-trifluoracetat^[4] ein äußerst wirksames Oxidationsmittel bei der Synthese von *p*-Chinonen ist. Ein 2,6-disubstituiertes 4-tert.-Butylphenol (0.05 mol) wird 1–2 Std. mit einer Lösung von Thallium(III)-trifluoracetat (0.11 mol) in Trifluoressigsäure gerichtet. Nach Abdestillieren der Trifluoressigsäure unter verminderter Druck und Eingießen des Rückstandes in 50 ml Eiswasser kann das *p*-Chinon (5) durch Extraktion mit Chloroform, Trocknen der Extrakte und Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert werden (Beispiele s. Tabelle).

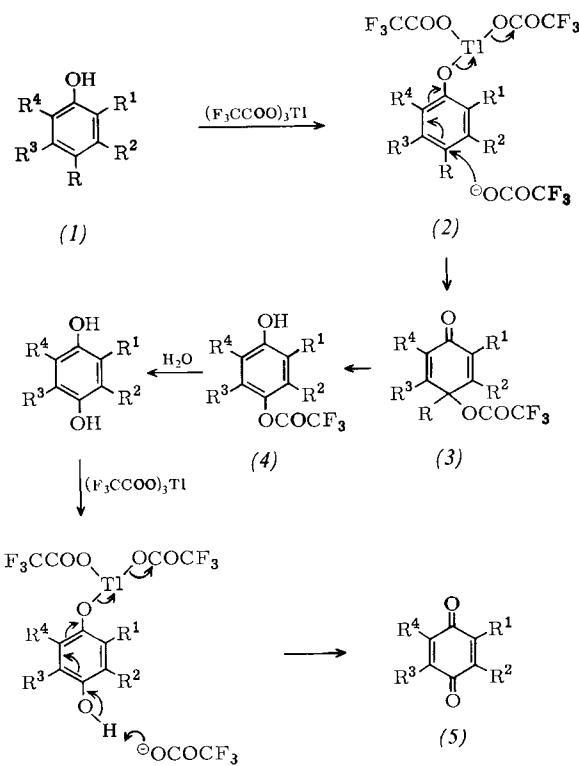


Tabelle. Beispiele für die Oxidation von Phenolen (1) mit Thallium-(III)-trifluoracetat zu *p*-Chinonen (5).

R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aus. (%)
(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ C	H	H	(CH ₃) ₃ C	73
(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	Br	57
(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	CH ₃	89
(CH ₃) ₃ C	Br	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	70
(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	CH ₃	88
(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ C	H	H	C ₆ H ₅	62
Br	Br	H	H	Br	77
Br	Br	H	H	(CH ₃) ₃ C	81
Cl	Cl	H	H	CH ₃	82
J	J	H	H	J	62
CH ₃ COO	(CH ₃) ₃ C	H	H	(CH ₃) ₃ C	97
OH	(CH ₃) ₃ C	H	H	H	91
OH	CH ₃	H	H	H	77
OH	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	82
OH	Cl	Cl	Cl	Cl	73

Wir nehmen an, daß die Reaktion wie im Formelschema gezeigt abläuft [analoge Zwischenprodukte zu (2) bzw. (3) s. ^[5] bzw. ^[6]].

In der beschriebenen Art lassen sich auch solche 2,4,6-trisubstituierten Phenole zu *p*-Chinonen oxidieren, bei denen der Substituent an C-4 unter Mitnahme eines bindenden Elektronenpaars entfernt werden kann. Diese Reaktionen dauern 6–10 Std. bei Raumtemperatur (Beispiele s. Tabelle). Außerdem können Hydrochinone in wenigen Minuten bei Raumtemperatur zu *p*-Chinonen oxidiert werden (Beispiele s. Tabelle).

Eingegangen am 7. November 1969 [Z 119]

[*] Dr. A. McKillop und B. P. Swann

School of Chemical Sciences, University of East Anglia,
Norwich (England)

Dr. M. J. Zelesko
McNeil Laboratories, Fort Washington, Pa.
19034 (USA)

Prof. Dr. E. C. Taylor
Department of Chemistry, Princeton University,
Princeton, N. J. 08540 (USA)

- [1] Thallium bei organischen Synthesen, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: *E. C. Taylor, F. Kienzle u. A. McKillop, J. org. Chemistry*, im Druck.
 - [2] *E. Müller, A. Rieker u. A. Schick, Liebigs Ann. Chem.* 673, 40 (1964), und frühere Arbeiten dieser Reihe; *H.-D. Becker, J. org. Chemistry* 29, 3068 (1964).
 - [3] *T. Matsuura u. H. J. Cahnmann, J. Amer. chem. Soc.* 82, 2055 (1960); *A. Rieker u. G. Henes, Tetrahedron Letters* 1968, 3775; *A. Rieker u. N. Zeller, ibid.* 1968, 4969.
 - [4] *A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor u. G. McGillivray, Tetrahedron Letters* 1969, 2423.
 - [5] *R. Criegee, Angew. Chem.* 70, 173 (1958); *C. J. R. Adderley u. F. R. Hewgill, J. chem. Soc. (London) C* 1968, 2770.
 - [6] *E. Hecker u. R. Lattrell, Liebigs Ann. Chem.* 662, 48 (1963).

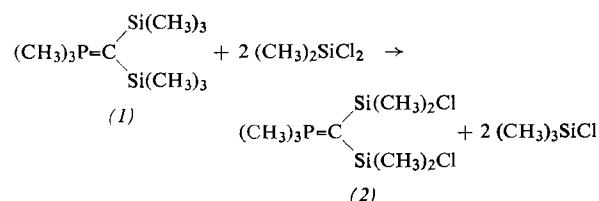
Umsilylierung – ein neues Syntheseprinzip für silylierte Phosphor-ylide^[1]

Von *H. Schmidbaur* und *W. Malisch* [*]

Silylierte Phosphor-ylide mit reaktionsfähigen Substituenten am Si-Atom waren bisher nicht zugänglich, was vor allem die Möglichkeiten für die Synthese cyclischer Silylalkenylphosphorane^[11] stark einschränkte.

Wir haben jetzt bei der Umsetzung von Halogensilanen mit zweifach silylsubstituierten Phosphor-yliden gefunden, daß sich Trialkylsilylgruppen am Ylid-C-Atom glatt gegen Halogensilylgruppen austauschen lassen. Solche „Umsilylierungen“ verlaufen in der Regel schon bei Raumtemperatur genügend rasch und ergeben in hoher Ausbeute reine Produkte; einziges Nebenprodukt ist das leicht abtrennbare Trialkylchlorosilan.

So kann man Bis(trimethylsilyl)methylen-trimethylphosphoran (1)^[2,3] mit Dimethylchlorosilan im Überschuß leicht in Bis(dimethylchlorosilyl)methylen-trimethylphosphoran (2) überführen:



Entsprechend entsteht aus (1) mit Methyltrichlorsilan Bis(methyldichlorsilyl)methylen-trimethylphosphoran (3), mit Siliciumtetrachlorid Bis(trichlorsilyl)methylen-trimethylphosphoran (4).